

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 102 08 098 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 F 293/00
C 08 L 9/00
B 60 C 1/00

(30) Unionspriorität:
2001-50915 26. 02. 2001 JP
2001-277241 10. 08. 2001 JP
2002-089894 21. 02. 2002 JP

(72) Erfinder:
Ashiura, Makoto, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Chino,
Keisuke, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Kawazura,
Tetsuji, Hiratsuka, Kanagawa, JP

(71) Anmelder:
The Yokohama Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Radikalisch modifiziertes Polymer und dieses enthaltende Polymerzusammensetzung

(57) Ein radikalisch modifiziertes Polymer mit einer freien
radikalischen Verbindung, die in der Gegenwart von Sau-
erstoff bei normaler Temperatur stabil ist, am Ende des
Moleküls davon oder in der Molekülkette davon und eine
Polymerzusammensetzung, die dieses enthält.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

5 1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein radikalisch modifiziertes Polymer und eine Polymerzusammensetzung, die dieses enthält. Mehr spezifisch betrifft sie ein radikalisch modifiziertes Polymer, das an einem Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon ein freies Radikal aufweist, das in der Gegenwart von Sauerstoff bei normaler Temperatur stabil ist.

10 und eine dieses enthaltene Polymerzusammensetzung.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Die Einführung einer stabilen, freiradikalischen TEMPO-(d. h. Tetramethylpiperidinyloxy)-Verbindung am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette eines Polyesters oder Polyethers ist z. B. in Japanese Journal of Polymer Science and Technology, Bd. 57, Nr. 8 (2000) angegeben. Wenn eine TEMPO-Verbindung als Radikal für ein wachsendes Ketten-Endradikal bei der lebenden radikalischen Polymerisation eines Dien-Monomers für die Polymerisation des Dien-Monomers verwendet wird, wurde bisher ein Dien-Polymer mit einem freien Radikal, das im freien Zustand am Ende des erzeugten Polymers stabil gebunden ist, nicht erhalten. Unter den verwendeten TEMPO-Verbindungen sind solche mit einem Dien-Polymer als Substituentengruppe z. B. in den ungeprüften japanischen Patentveröffentlichungen (Kokai) 2000-109512, 1998-045817, etc. offenbart. Jedoch ist die Verwendung dieser Polymere für eine Polymerformulierung darin nicht beschrieben. Es ist festzustellen, daß eine Gummizusammensetzung mit einer freien Radikalverbindung mit einem Radikal wie einem Nitroxid-Radikal, Hydroxy-Radikal in dem Gummi z. B. in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) 10-182881 offenbart ist.

25 3. Zusammenfassung der Erfindung

[0003] Ein Ziel dieser Erfindung liegt darin, ein Polymer mit einer stabilen freiradikalischen Verbindung, die an das Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon eingeführt ist, ein Block- und/oder Pfpf-Copolymer, erhalten durch Reaktion des radikalisch induzierten Polymers mit einem Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann, und eine Polymerzusammensetzung anzugeben, die dieses enthält und eine ausgezeichnete Abriebsresistenz und mechanische Stärke, etc. aufweist.

[0004] Erfindungsgemäß wird ein radikalisch modifiziertes Polymer mit einer freien radikalischen Verbindung, die in der Gegenwart von Sauerstoff bei üblicher Temperatur stabil ist, am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon angegeben.

[0005] Erfindungsgemäß wird ebenfalls eine Polymerzusammensetzung angegeben, umfassend ein Block- und/oder Pfpf-Copolymer, eines radikalisch modifizierten Polymers, erhalten durch Mischen (i) des oben erwähnten radikalisch modifizierten Polymers und (ii) eines Polymers, das ein Radikal am Molekül davon erzeugen kann.

40 4. Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0006] Diese Erfindung ist aufgrund der unten angegebenen Beschreibung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen besser zu verstehen, worin bedeuten:

[0007] Fig. 1 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Beispiel 1 zeigt.

[0008] Fig. 2 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Vergleichsbeispiel 1 zeigt.

[0009] Fig. 3 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Beispiel 2 zeigt.

[0010] Fig. 4 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Vergleichsbeispiel 2 zeigt.

[0011] Fig. 5 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den Viskoelastizitätswerten $\tan\delta$ ($^{\circ}\text{C}$) und $\tan\delta$ (40°C) bei den Beispielen 1 bis 3 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 zeigt.

[0012] Fig. 6 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Beispiel 4 zeigt.

[0013] Fig. 7 eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung $\times 5000$) anstelle einer Zeichnung, die die Morphologie eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Vergleichsbeispiel 4 zeigt.

[0014] Fig. 8 ein Diagramm, das die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Beispiel 4 zeigt.

[0015] Fig. 9 ein Diagramm, das die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse eines vulkanisierten Gummiblattes gemäß Vergleichsbeispiel 4 zeigt.

55 60 Beschreibung der bevorzugten Merkmale

[0016] Diese Erfinder entwickelten ein Polymer mit einem stabilen freien Radikal am Ende des Moleküls davon und stellten fest, daß eine Polymerzusammensetzung, die dieses enthält, eine ausgezeichnete Abriebsresistenz und mechanische Stärke entfaltet.

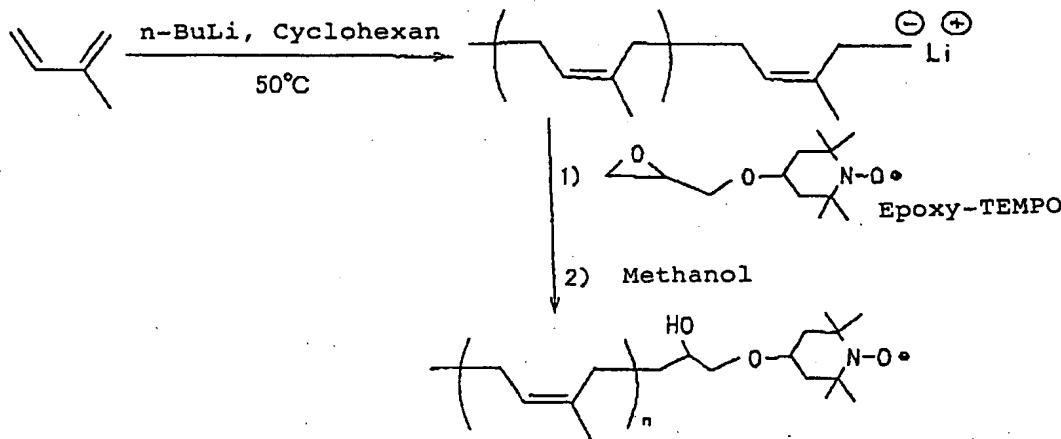
[0017] Es wird festgestellt, daß dann, wenn TEMPO oder andere Verbindungen mit freien stabilen Radikalen in eine

Gummizusammensetzung vermischt werden, die Kohlenstoffradikale, die an den Enden der Moleküle oder in den Molekülketten des Gummis, beispielsweise durch Scher- bzw. Spaltwirkung während der Verarbeitung des Gummis gebildet werden, schnell eingefangen werden, so daß die Verarbeitbarkeit verbessert und eine antioxidative Wirkung entfaltet wird. Das Polymer mit einem stabilen freien Radikal am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon in dieser Erfindung fängt vermutlich die Kohlenstoffradikale der Enden der Moleküle des Gummis oder in den Molekülketten des gebildeten Gummis, beispielsweise aufgrund der Scher- bzw. Spaltwirkung bei der Verarbeitung des Gummis ein, wodurch eine Gelierung während der Verarbeitung verhindert und ein Abfall des Molekulargewichtes unterdrückt werden kann. Weiterhin wird angenommen, daß beim Mischen mit einem anderen Gummi das radikalisch modifizierte Polymer die Radikale, die an den Enden des Moleküls oder in der Molekülkette gebildet sind, von einem anderen Gummi beispielweise aufgrund der Scher- bzw. Spaltwirkung einfängt, so daß ein Block-Polymer und/oder Ppropf-Polymer gebildet wird. Als Ergebnis wird vermutlich die Wirkung von ausgezeichneten viskoelastischen Eigenschaften ebenso wie Abriebsresistenz und mechanische Stärke erzielt.

[0018] Das freie Radikal des Polymers mit einem freien Radikal, das in der Gegenwart von Sauerstoff bei üblicher Temperatur stabil ist, am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon gemäß dieser Erfindung ist bevorzugt ein Nitroxid-Radikal. Das Nitroxid-Radikal und das Polymermolekül werden bevorzugt durch eine Kohlenwasserstoffbindung oder eine Bindung mit einem Heteroatom (d. h. O, N, S und/oder P) gebunden. Als Beispiel einer Bindung einschließlich einem Heteroatom können z. B. eine Etherbindung, Iminobindung, Amidbindung, Esterbindung, Urethanbindung, Harnstoffbindung, Thiourethanbindung, Thioharnstoffbindung, Sulfidbindung, Sulfatbindung, Phosphatbindung, etc. erwähnt werden. Unter diesen ist eine Kohlenwasserstoffbindung oder Etherbindung, die eine starke Bindung bilden, die nahezu vollständig durch die Mischungs- oder Vermischungsmittel nicht beeinflußt werden, bevorzugt. Angesichts der Kosten ist eine Etherbindung weiter bevorzugt.

[0019] Das Syntheseverfahren des Polymers mit dem Nitroxid-Radikal am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon ist nicht besonders beschränkt, aber es ist möglich, ein Hydroxid-Radikal an das Ende des Moleküls einzuführen, indem eine wachsende Kette mit einem anionischen Ende aus einem Polymer auf Dien-Basis, erzeugt durch lebende anionische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators wie n-Butyllithium, mit einer Nitroxid-Radikalverbindung mit einer Substituentengruppe, die mit diesem Anion reagieren kann, reagiert wird. Als eine solche Substituentengruppe der Nitroxid-Radikalverbindung, die mit dem Anion reagieren kann, kann eine Oxiran-Gruppe, Thiiran-Gruppe, Isocyanat-Gruppe, Isothiocyanat-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe, Vinyl-Gruppe, Sulfat-Gruppe, Phosphat-Gruppe, Halogenatom, etc. erwähnt werden, und eine Oxiran-Gruppe ist insbesondere bevorzugt.

[0020] Eine Oxiran-Gruppe kann mit dem Anion unter Bildung einer Hydroxy-Gruppe reagieren und daher ist die Nähe des Endes der Gummimoleküls vermutlich hydrophil. Weil die Hauptkette eines Gummimoleküls hydrophob ist, wird der Eingriff der Moleküle in der Nähe des Molekülgewichtes schwach, das freie Radikal, das am Ende vorhanden ist, reagiert leicht mit einem anderen Molekül, und ein Kohlenstoffradikal, das am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette eines anderen Gummis, z. B. durch Scherwirkung gebildet wird, kann leicht eingefangen werden. Als Beispiele des Verfahrens zum Einführen des Radikals in eine Gummimolekülkette kann das Verfahren der Copolymerisation einer Nitroxid-Radikalverbindung mit einer Substituentengruppe, die eine anionische Polymerisation eingehen kann (z. B. eine Vinyl-Gruppe) mit einem Dien-Monomer erwähnt werden.



[0021] Die Polymerisationstemperatur und andere Polymerisationsbedingungen des Dien-Monomers können wie bei den bekannten Verfahren verwendet werden. Erfindungsgemäß kann ein Dien-Monomer polymerisiert werden, unter Erhalt eines Dien-Polymers, und das somit erhaltene Polymer im lebenden Zustand kann unter Addition z. B. einer organischen Lösung wie einer Toluol-Lösung aus einer Verbindung mit einem Nitroxid-Radikal wie Epoxy-TEMPO (Thiiran-TEMPO, Isocyanat-TEMPO, Isothiocyanat-TEMPO, Halogen-TEMPO, Imin-TEMPO und Oxo-TEMPO) reagiert werden. Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit sind nicht besonders beschränkt, aber beispielsweise können eine Reaktionstemperatur von 0 bis 100°C und eine Reaktionszeit von 5 bis 300 Minuten verwendet werden.

[0022] Dann ist es möglich ein Kettenbeendigungsmittel wie Methanol zum somit erhaltenen Reaktionsprodukt zu geben und die Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 50°C zu rühren, zum Koagulieren des erzeugten Polymers in der Polymerlösung unter Zugabe von Methanol, etc. und somit wird der gewünschten radikalisch modifizierte Gummi auf Dien-Basis erhalten. Das Molekulargewicht des Gummis ist nicht besonders beschränkt, aber das Molekulargewicht im Gewichtsmittel M_w des Gummis ist bevorzugt 10 000 bis 2 000 000, mehr bevorzugt 100 000 bis 1 000 000, wobei das Molekulargewicht im Zahlenmittel M_n bevorzugt 100 000 bis 1 000 000, mehr bevorzugt 200 000

bis 800 000 ist. Weiterhin ist Mw/Mn bevorzugt 1,0 bis 1,5, mehr bevorzugt 1,0 bis 1,3.

[0023] Das Dien-Polymer, das am Ende des Moleküls oder in der Molekülkette davon entsprechend dieser Erfindung modifiziert werden soll, ist nicht besonders beschränkt. Beispiele solcher Dien-Polymer sind Homopolymere oder Copolymeren von konjugierten Dien-Verbindungen wie Isopren, Butadien oder Copolymeren dieser konjugierten Dien-Ver-

5 bindungen mit aromatischen Vinyl-Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 1-Vinyl-naphthalin, 2-Vinylnaphthalin. Unter diesen sind insbesondere Dien-Polymer wie Polysisopren, Polybutadien und ein Styrol-Butadien-Copolymer bevorzugt. Als stabile freie radikalische Verbindung können z. B. eine Verbindung mit einem Nitroxid-Radikal, Hyradzyl-Radikal, Allyloxy-Radikal, Trityl-Radikal, etc. im Moleköl davon erwähnt werden. Insbesondere wird eine Verbindung mit einem Nitroxid-Radikal im Moleköl davon bevorzugt verwendet.

10 [0024] Es gibt keine spezifischen Beschränkungen bezüglich der Synthese des radikalisch modifizierten Polymeren auf Nicht-Dien-Basis, gemäß dieser Erfindung. Z. B. können Styrol-Polymeren ähnlich wie ein Polymer auf Dien-Basis erzeugt werden. Denn ein Nitroxid-Radikal kann an das Ende des Moleküls des Styrol-Polymeren durch Reaktion des wachsenden Anionkettenendes des Styrol-Polymeren, das durch anionische Polymerisation gebildet ist, unter Verwendung eines Katalysators wie n-Butyllithium mit einer Nitroxid-Radikalverbindung mit einer Substituentengruppe, die mit dem 15 Anion reagieren kann, eingeführt werden. Beispiele solcher Substituentengruppen der Nitroxid-Radikalverbindungen, die mit dem Anion reagieren können, sind eine Oxiran-Gruppe, Thiran-Gruppe, Isocyanat-Gruppe, Isothiocyanat-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe, Vinyl-Gruppe, Sulfat-Gruppe, Phosphat-Gruppe, Halogen, etc. Unter diesen ist eine Oxiran-Gruppe insbesondere bevorzugt.

20 [0025] Die Polymerisation des Styrol-Polymeren kann bei Bedingungen der Polymerisationstemperatur und den anderen Polymerisationsbedingungen auf irgendeine konventionelle bekannte Art durchgeführt werden. Erfindungsgemäß wird z. B. ein Styrol-Monomer polymerisiert, unter Erhalt eines Styrol-Polymeren, und das resultierende Styrol-Polymer wird unter lebender Polymerisationsbedingung im lebenden Zustand unter Zugabe von z. B. einer Toluol-Lösung oder einer anderen Lösung aus einem organischen Lösungsmittel aus einer Verbindung mit einem Nitroxid-Radikal wie Epoxy-TEMPO (Thiran-TEMPO, Isocyanat-TEMPO, Isothiocyanat-TEMPO, Halogen-TEMPO, Imin-TEMPO und 25 Oxo-TEMPO) reagiert. Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit sind nicht besonders beschränkt. Z. B. kann die Reaktionstemperatur 0 bis 100°C und die Reaktionszeit 5 bis 300 Minuten sein. Danach ist es möglich Methanol oder ein anderes Beendigungsmittel zum erhaltenen Reaktionsprodukt zu geben und diese Reaktionsmischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 50°C zum Koagulieren des Polymeren in der Polymerlösung mit Methanol, etc. zu röhren. Somit kann das gewünschte radikalisch modifizierte Styrol-Polymer erhalten werden. Das Molekulargewicht des Styrol-Polymeren ist nicht besonders beschränkt. Das Molekulargewicht im Gewichtsmittel Mw ist bevorzugt 1000 bis 30 2 000 000, mehr bevorzugt 3000 bis 1 000 000, und das Molekulargewicht im Zahlenmittel Mn ist bevorzugt 1000 bis 1 000 000, mehr bevorzugt 2000 bis 500 000. Weiterhin ist Mw/Mn bevorzugt 1,0 bis 2,0, mehr bevorzugt 1,0 bis 1,7.

35 [0026] Beispiele der Polymeren, die am Ende des Moleküls davon oder in der Molekülkette gemäß dieser Erfindung modifiziert werden sollen, sind Polysisoprene, verschiedene Styrol-Butadien-Copolymeren, verschiedene Polybutadiene,

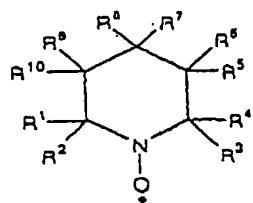
40 Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, Polysisobutylen, Polybuten, Butylgummis, halogenierter Butyl-Gummi, bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymeren, Styrol-Isopren-Butadien-Copolymeren, Chloropren-Gummis, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Ethylen-Propylen-Copolymeren, Ethylen-Propylen-Buten-Terpolymeren, Acryl-Gummi, Silicon-Gummis, Fluor-Gummis, Epichlorhydrin-Gummis, verschiedene Polymethacrylate, verschiedene Polyethylene, verschiedene Polypropylene, verschiedene Polystyrole, verschiedene Poly(aromatische Vinyle), verschiedene Polyolefine,

45 verschiedene Polyether, verschiedene Polysulfide, verschiedene Polyvinylether, verschiedene Polyester, verschiedene Polyamide, Cellulose, Stärke, verschiedene Polyurethane, verschiedene Polyharnstoffe, verschiedene Polyamine. Diese Polymeren können während oder nach der Polymerisation modifiziert werden.

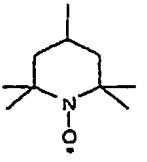
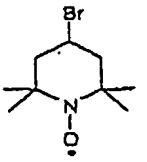
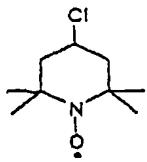
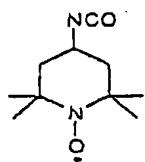
50 [0027] Erfindungsgemäß wird nicht nur ein Radikal an der Molekülkette des Polymeren, das (ii) ein Radikal einer Molekülkette erzeugen kann, gebildet, sondern durch Mischen des radikalisch modifizierten Polymeren mit einem Polymer

(i), das ein freies Radikal, das in der Gegenwart von Sauerstoff bei normaler Temperatur stabil ist, am Ende des Moleküls davon oder in der Molekülkette davon aufweist, ein Verfahren zur Erzeugung einer Zusammensetzung, die das Blockpolymer und/oder Ppropfpolymer enthält, angegeben. Bei diesem Herstellungsverfahren ist es bevorzugt, das Produktionsverfahren in Abhängigkeit von der Natur oder der Eigenschaft des Polymeren (ii) auszuwählen. Z. B. wird ein Polymer, das leicht durch Spaltung ein Radikal erzeugen kann, mit dem Polymer (i) durch eine Mischzelle vom geschlossenen Typ, einem Doppelschraubenextruder vermischt, unter Herstellung der obigen Zusammensetzung. Die Herstellung kann in der Lösung unter heftigem Röhren durchgeführt werden. Andere Verfahren, wie die Zugabe eines Radikalinitiators, Ultraschallwellen, UV, Wärme, können in Abhängigkeit von dem Polymer verwendet werden.

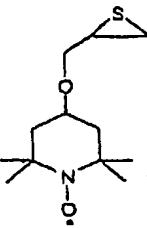
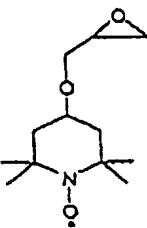
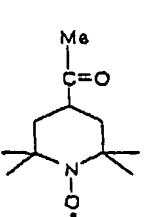
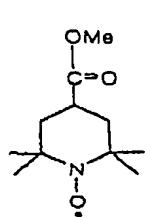
55 [0028] Typische Beispiele der Verbindungen mit einem Nitroxid-Radikal im Moleköl davon, die erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden, sind die folgenden:



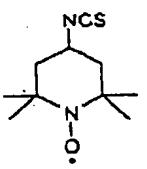
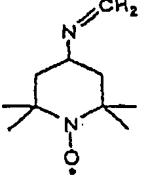
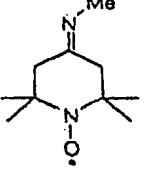
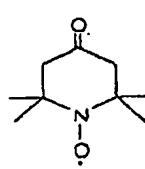
5



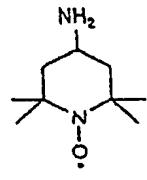
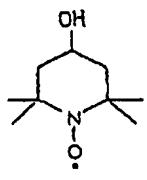
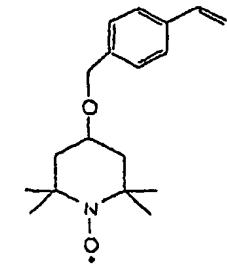
10



20



30



40

45

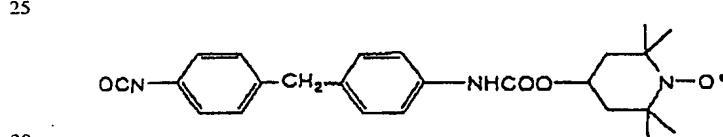
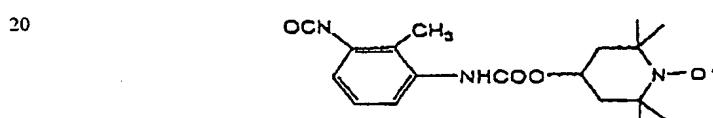
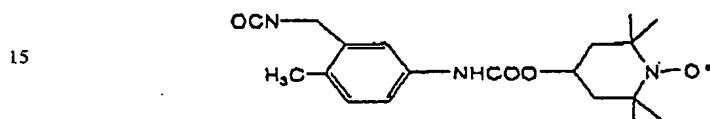
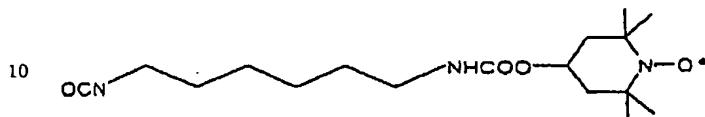
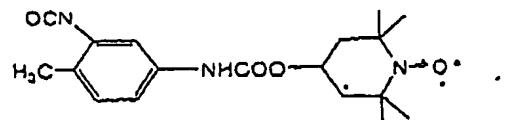
[0029] In der Formel (I) sind R¹ bis R⁴ unabhängig C₁₋₄-Alkyl-Gruppen, R⁵ bis R¹⁰ sind unabhängig geradkettige, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoff-Gruppen wie Alkyl-Gruppen oder Phenyl-Gruppen, und die Kohlenwasserstoff-Gruppen können O, N, S und/oder P enthalten, vorausgesetzt, daß zumindest eines von R⁵ bis R¹⁰ zumindest eine Gruppe aus einer Oxiran-Gruppe, Thiiran-Gruppe, Isocyianat-Gruppe, Isothiocyanat-Gruppe, Halogen, Carbonyl-Gruppe, Imino-Gruppe und Vinyl-Gruppe umfaßt.

50

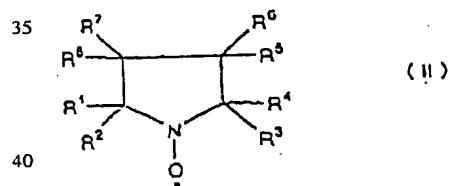
55

60

65



30



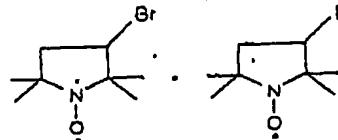
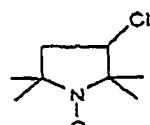
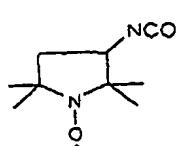
45

50

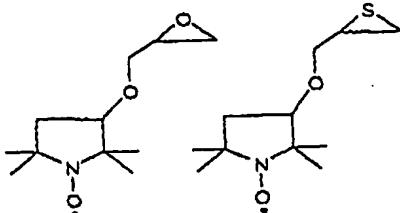
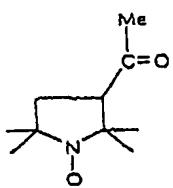
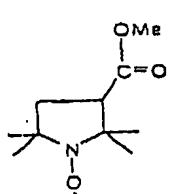
55

60

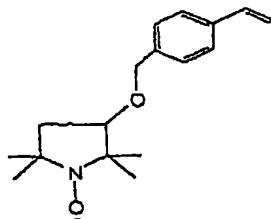
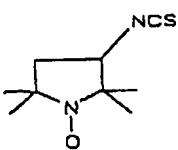
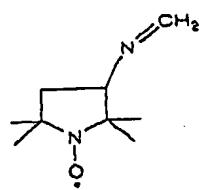
65



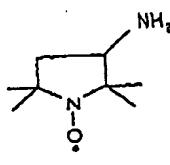
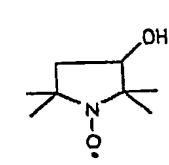
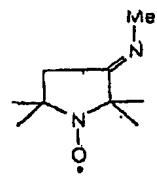
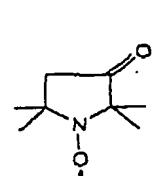
5



10



15



20

25

30

[0030] In der Formel (II) sind R¹ bis R⁴ unabhängig C₁₋₄-Alkyl-Gruppen, R⁵ bis R⁸ sind unabhängig geradkettige, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoff-Gruppen wie Alkyl-Gruppen oder Phenyl-Gruppen, und die Kohlenwasserstoff-Gruppen können O, N, S und/oder P enthalten, vorausgesetzt, daß zumindest eines von R⁵ bis R⁸ zumindest eine Gruppe aus einer Oxiran-Gruppe, Thiiran-Gruppe, Isocyanat-Gruppe, Isothiocyanat-Gruppe, Halogen, Carbonyl-, Imino- und Vinyl-Gruppe aufweist.

35

40

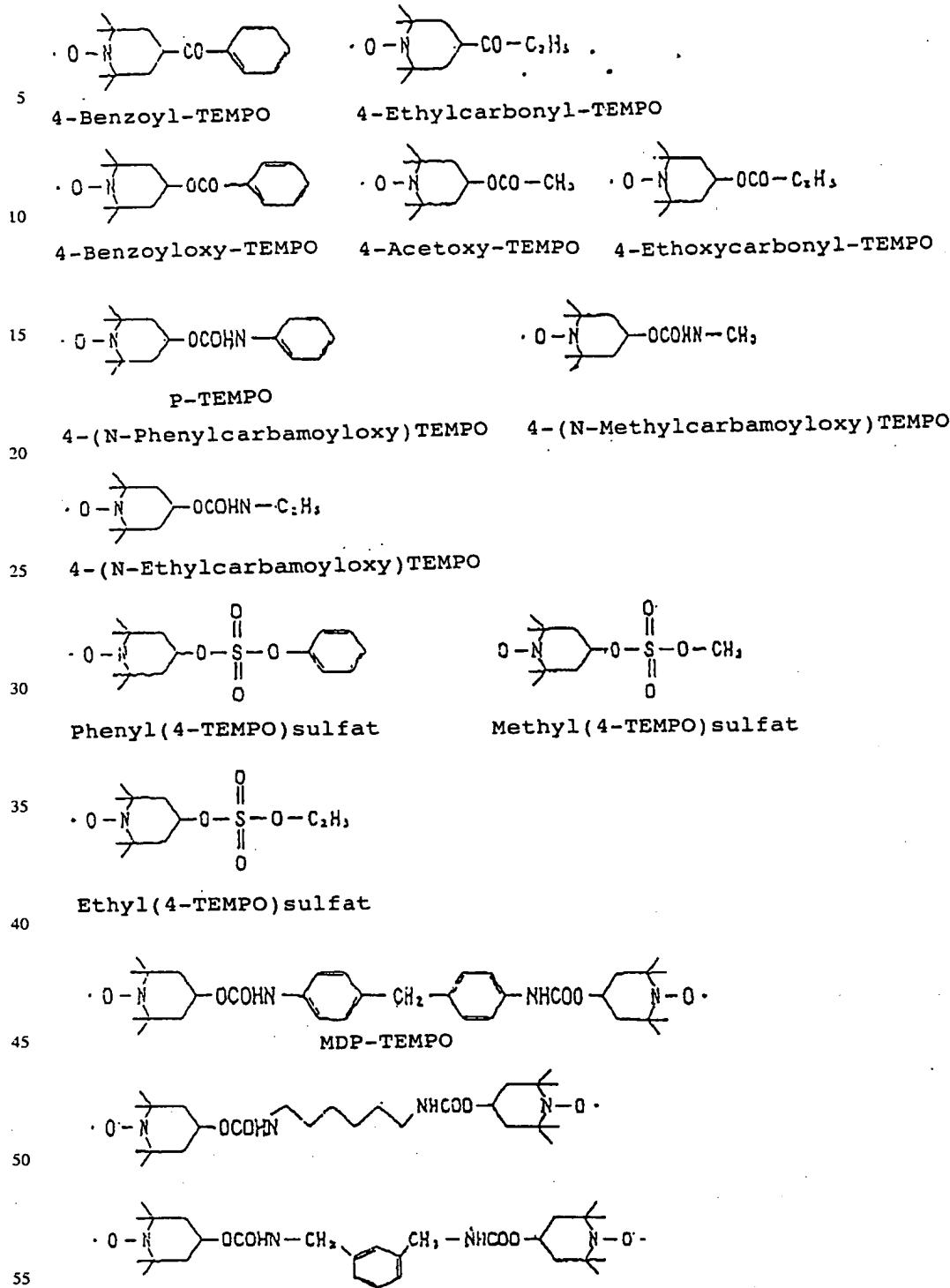
45

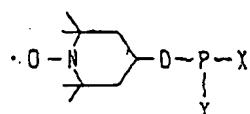
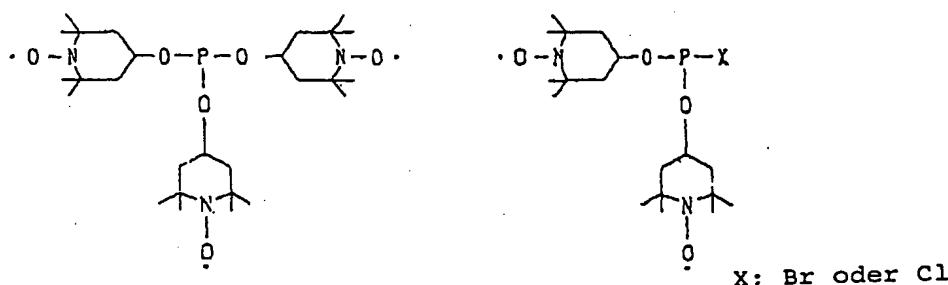
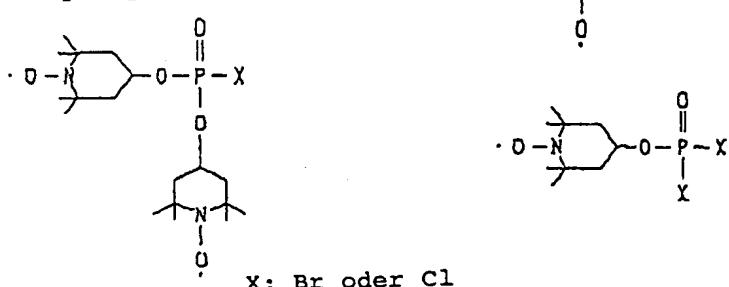
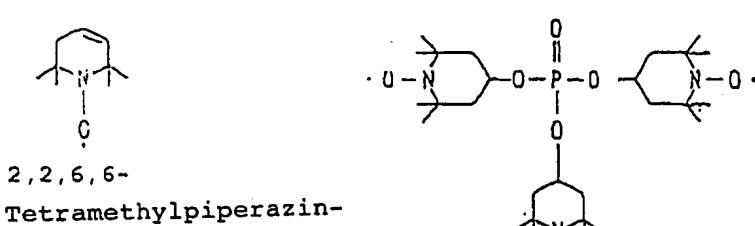
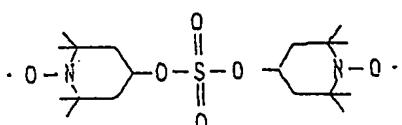
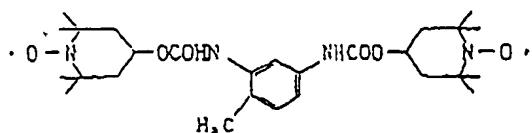
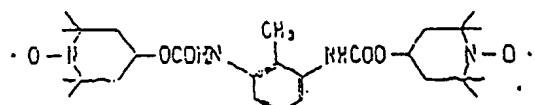
50

55

60

65





[0031] Das radikalisch modifizierte Polymer dieser Erfindung kann zu einer Polymerzusammensetzung gemäß dieser Erfindung alleine oder zusammen mit einem Polymer vermischt werden, das an der Molekülkette davon ein Radikal erzeugen kann. Das Polymer, das an der Molekülkette davon ein Radikal erzeugen kann, ist z. B. natürlicher Gummi (NR), Polyisopren, verschiedene Styrol-Butadien-Copolymere (SBR), verschiedene Polybutadiene, Acrylnitrol-Butadien-Copolymere, Polyisobutylene, Polybutene, Butyl-Gummis, halogenierte Butyl-Gummis, bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymere, Styrol-Isopren-Butadien-Copolymer, Chloropren-Gummis, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Buten-Terpolymer, Acryl-Gummis, Silicon-Gummis, Fluor-Gummis, Epichlorhydrin-Gummis, verschiedene Polymethacrylate, verschiedene Polyethylene, verschiedene Polypropylene,

verschiedene Polystyrole, verschiedene Poly(aromatische Vinyle), verschiedene Poly(vinylether), verschiedene Polyester, verschiedene Polyamide, Cellulose, Stärke, verschiedene Polymethane, verschiedene Polyharnstoffe, verschiedene Polyamine. Diese Polymere können alleine oder in irgendeiner Mischung davon verwendet werden. Wenn das Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann, vorhanden ist, wird es bevorzugt in einer solchen Menge verwendet, daß die Menge des radikalisch modifizierten Polymers pro 100 Gew.-Teilen der Polymerkomponente in der Zusammensetzung bevorzugt 0,5 bis 95 Gew.-Teile, mehr bevorzugt 2,5 bis 80 Gew.-Teile wird. Wenn die Vermischungs menge zu groß oder zu klein ist, können die gewünschte Abriebsresistenz und andere Eigenschaften nicht erhalten werden.

[0032] Das radikalisch modifizierte Polymer mit einem freien Radikal am Ende des Moleküls davon oder in der Molekülkette davon gemäß dieser Erfindung wird mit einem Polymer, das ein Radikal einer Molekülkette davon erzeugen kann, in einem Mischer oder in einer Lösung gemischt, um so die Radikale, die am Ende oder in der Molekülkette der Polymermoleküle z. B. durch Spaltung erzeugt werden, schnell einzufangen, wodurch eine Polymerzusammensetzung mit einem Pfpf- und/oder Blockcopolymer aus dem Polymer und einem Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann, erhalten wird.

[0033] Das Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann und mit dem radikalisch modifizierten Polymer dieser Erfindung vermischt wird, ist nicht besonders beschränkt, so lange es ein Polymer ist, das ein Radikal einer Molekülkette davon durch Abspalten, etc. erzeugen kann. Z. B. können erwähnt werden natürlicher Gummi, Polysoprene, verschiedene Polybutadiene, verschiedene Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Polyisobutylene, Polybutene, Butyl-Gummi, halogenierter Butyl-Gummi, bromierte Isobutylen-p-Methylstyrol-Copolymeren, Styrol-Isopren-Butadien-Copolymere, Chloropren-Gummis, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer-Gummis, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Buten-Terpolymer, Acryl-Gummis, Silicon-Gummis, Fluor-Gummis, Epichlorhydrin-Gummis, verschiedene Polymethacrylate, verschiedene Polyethylene, verschiedene Polypropylene, verschiedene Polystyrole, verschiedene Poly(aromatische Vinyle), verschiedene Polyolefine, verschiedene Polyether, verschiedene Polysulfide, verschiedene Poly(vinylether), verschiedene Polyester, verschiedene Polyamide, Cellulose, Stärke, verschiedene Polyurethane, verschiedene Polyharnstoffe, verschiedene Polyamine.

[0034] Als obiges Block- oder Pfpf-Polymerisationsverfahren gibt es ein Verfahren zum mechanischen Mischen des radikalisch modifizierten Polymers und des Polymers, das ein Radikal einer Molekülkette davon erzeugen kann, in einem Mischer (z. B. einem Kneter, der unter Druck steht, Banbury-Mischer, Brabender, Einzelschraubenextruder, Doppelschraubenextruder, etc.) unter Durchführung der obigen Reaktion durch Abspalten, etc. Die Mischbedingungen sind nicht besonders beschränkt, solange sie Bedingungen sind, die ein Abspalten, etc. erzeugen. Z. B. kann die Reaktions temperatur 0 bis 250°C und die Reaktionszeit 0,5 bis 60 Minuten sein.

[0035] Auf der anderen Seite kann als Verfahren zum Mischen des radikalisch modifizierten Polymers mit dem Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann, in einer Lösung, unter Erzeugung eines Pfpf- oder Block-Copolymers, das Verfahren z. B. unter Zugabe einer Lösung aus dem radikalisch modifizierten Polymer, das in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst ist, zu einer Lösung aus dem Polymer, das ein Radikal an der Molekülkette davon erzeugen kann und in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst ist, unter heftigem Rühren, etc. erwähnt werden. Zusätzlich gibt es Verfahren unter Zugabe eines Radikalinitiierungsmittels, unter Bestrahlung mit einer Ultraschallwelle, UV-Bestrahlung oder Wärmeauferlegung, etc. in Abhängigkeit von der Natur des Polymers, das an einer Molekülkette davon ein Radikal erzeugen kann.

[0036] Die Polymerzusammensetzung wie die Gummizusammensetzung oder Elastomerzusammensetzung gemäß dieser Erfindung kann zusätzlich zu den obigen essentiellen Bestandteilen einen Füllstoff wie Ruß oder Silica, ein Vulkanisations- oder Vernetzungsmittel, einen Vulkanisations- oder Vernetzungsbeschleuniger, verschiedene Arten an Öl, Antioxidans, Plastifizierer oder andere Arten von Additiven enthalten, die konventionell für Reifen oder andere allgemeine Verwendung von Gummis verwendet werden. Die Mischungsmengen der Additive können die üblichen Mengen sein, solange sie dem Ziel dieser Erfindung nicht entgegenstehen.

[0037] Das radikalisch modifizierte Polymer dieser Erfindung und die Polymerzusammensetzung wie die Gummizusammensetzung oder Elastomerzusammensetzung, die dieses enthält, kann hauptsächlich für Reifenverwendung eingesetzt werden und kann ebenfalls z. B. für Riemen, Schläuche, Gummi-Schockabsorber, Walzen, Blätter, Auskleidungen, gummierte Tücher, Abdichtmaterialien, Handschuhe, Schutzbüchse, verschiedene medizinische und physikochemische Produkte, Tiefbaumaterialien, Gummiprodukte für Marineverwendungen, Automobile, Eisenbahnen, Büroautomatisierung, Flugzeuge und die Verpackung eingesetzt werden.

Beispiele

[0038] Diese Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert, aber der Umfang dieser Erfindung ist natürlich nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Herstellung eines Polymermoleküls mit Endmodifizierung

- 1) Cyclohexan und Isopren: kommerziell erhältliche Produkte von Kanto Kagaku K. K. wurden nach Dehydratisierung mit einem Molekularsieb 4A verwendet, mit anschließendem Einblasen von Stickstoff.
- 2) n-Butyllithium: kommerziell erhältliches Produkt von Kanto Kagaku K. K. (1,6 mol/l n-Hexan-Lösung) wurde verwendet.
- 3) Toluol: kommerziell erhältliches Produkt von Kanto Kagaku K. K. wurde für etwa eine Woche in der Gegenwart von Natrium unter Rückfluß gehalten, dann bezüglich der dunkelblauen Farben von Benzophenon, einem Indikator der Dehydratisierung, bestätigt und zur Verwendung destilliert.

4) OH-TEMPO: kommerziell erhältliches 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (erhältlich von Asahi Denka Kogyo K. K.) wurde verwendet.

Synthese von 4-TEMPO-Glycidylether (4-Glycidyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)

[0039] 143,0 g Toluol, 172,0 g (1,00 mol) OH-TEMPO und 2,605 g (0,010 mol) Zinntetrachlorid wurden in einen mit Stickstoff gefluteten Dreihalskolben gegeben und unter Röhren bei 70°C erwärmt. 111,0 g (1,20 mol) Epichlorhydrin wurden tropfenweise zugegeben und eine Stunde bei 85°C gerührt. Dann wurde die Mischung auf 55°C gekühlt, 91,7 g einer 48%igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung wurde zugegeben, und dann wurde die Mischung 2 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wurden 300 g Wasser zur Reaktionsmischung gegeben, der abgetrennte Überstand mit Wasser gewaschen und getrocknet, dann im Vakuum konzentriert. Der somit erhaltene rohe Kristall wurde von Cyclohexan rekristallisiert, unter Erhalt von 190,6 g (100%) 4-TEMPO-Glycidylether (z. B. 4-Glycidyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy). Die Produktion wurde durch ¹H-NMR und IR-Analyse bestätigt. Bei der IR-Analyse verschwand der Peak, der von der Hydroxy-Gruppe stammt, in der Nähe von 3400 bis 3500 cm⁻¹ vollständig und ein Peak, der von der Glycidyl-Gruppe stammt, wurde in der Nähe von 850 cm⁻¹ neu beobachtet.

Synthese des nicht-modifizierten Polyisopren-Gummis (IR)

[0040] 2950 g Cyclohexan und 401,8 g (5,900 mol) Isopren wurden in einen mit Stickstoff gefluteten Autoklavreaktor mit einer Kapazität von 10 l gegeben und dann begann das Röhren. Nachdem der Inhalt des Reaktors eine Temperatur von 50°C erreicht hatte, wurden 3,012 ml (4,819 mmol) n-Butyllithium zugegeben und bei 50°C polymerisiert. Nach Erreichen einer Polymerisationsumwandlung von 100% wurden 0,5 ml Methanol zugegeben und die Mischung 10 min bei einer Temperatur von 50°C bis Raumtemperatur gerührt. Eine kleine Menge eines Antioxidans (Irganox 1520) wurde zu der resultierenden Polymerlösung gegeben. Die Mischung wurde dann im Vakuum zur Entfernung des Lösungsmittels konzentriert. Das somit erhaltene Polymer wurde in Methanol koaguliert, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet, unter Erhalt von Polyisopren. Die physikalischen Eigenschaften des somit erhaltenen Polyisoprens waren wie folgt: Molekulargewicht Mn: 245 000, Molekulargewicht Mw: 293 000. Mw/Mn: 1,20. Mikrostruktur: cis-Bindung 94,3%, 3,4-Bindung 5,7%.

Synthese von endmodifiziertem IR

[0041] 2936 g Cyclohexan und 401,8 g (5,900 mol) Isopren wurden in einen mit Stickstoff gefluteten Autoklaven mit einer Kapazität von 10 l gegeben und dann begann das Röhren. Nachdem der Inhalt des Reaktors eine Temperatur von 50°C erreicht hatte, wurden 3,013 ml (4,821 mmol) n-Butyllithium zugegeben und bei 50°C polymerisiert. Nachdem die Polymerisationsumwandlung 100% erreicht hatte, wurden 2,285 ml (2,215 mmol) einer 0,93 M Toluol-Lösung von 4-TEMPO-Glycidylether zugegeben. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von 50°C bis Raumtemperatur für 1,5 Stunden gerührt, dann wurden 0,5 ml Methanol zugegeben und die Mischung 10 Minuten gerührt.

[0042] Eine kleine Menge eines Antioxidans (Irganox 1520) wurde zu der resultierenden Polymerlösung gegeben. Die Mischung wurde dann im Vakuum zur Entfernung des Lösungsmittels konzentriert. Das somit erhaltene Polymer wurde in Methanol koaguliert, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet, unter Erhalt eines endmodifizierten Polyisoprens mit den folgenden physikalischen Eigenschaften.

Molekulargewicht Mn: 233 000, Molekulargewicht Mw: 269 800, Mw/Mn: 1,156.
Mikrostruktur: cis-Bindung 94,7%, 3,4-Bindung 5,3%.

Herstellung der Probe

[0043] Bei der in Tabelle I gezeigten Formulierung (Gew.-Teile) wurden die anderen Bestandteile als der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel in einem 0,25 l-Mischer vom geschlossenen Typ 3 bis 5 Minuten vermischt. Der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel wurden in die erhaltene Vormischung durch eine 8-inch offene Walze geknetet, unter Erhalt der Gummizusammensetzung.

[0044] Dann wurde die Zusammensetzung in einer 15 × 15 × 0,2 cm Form bei 160°C für 20 Minuten druckvulkanisiert, zur Herstellung des gewünschten Teststückes (d. h. Gummiblattes). Die vulkanisierten physikalischen Eigenschaften wurden durch das folgende Verfahren ausgewertet. Für die Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 2 wurden superdünne Stücke (Dicke: 100 bis 150 nm) von den Gummiblättern geschnitten und deren Morphologien durch ein Elektronenmikroskop beobachtet (Größe der dispergierten Phase). Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 4 gezeigt. Wie aus den Photographien der Fig. 1 bis 4 klar ist, erhalten im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen die Beispiele dieser Erfindung eine feinere Mikrophasen-Trennstruktur.

1) Zugfestigkeitstest (300% Modul): Gemessen entsprechend JIS K 6301.

2) tanδ: Viskoelastizitätsspektrometer (von Toyo Seiki) wurde zum Messen bei einer Temperatur von 0°C und 40°C bei einer Anfangsdehnung von 10%, einer dynamischen Beanspruchung von ± 2% und einer Frequenz von 20 Hz verwendet. Unter Berücksichtigung des Laufflächengummis eines Reifens ist der tanδ in der Nähe von 0°C proportional zur Bremsleistung auf einer nassen Straße, während der tanδ in der Nähe von 40°C zum Rollwiderstand des Reifens proportional ist.

3) Abriebwiderstand: Ein Lambourn-Abriebstestgerät (von Iwamoto Seisakusho) wurde zur Messung des Abriebverlustes bei einer Temperatur von 20°C verwendet. Der Abriebverlust wurde durch einen Index angezeigt. Je größer der Index ist, um so besser ist der Abriebwiderstand.

Abriebsresistenz (Index) = [(Gewichtsverlust gemäß Vergleichsbeispiel 3)/(Gewichtsverlust der Probe)] × 100

[0045] Die Meßergebnisse sind in Tabelle I gezeigt. Die Beziehung zwischen dem $\tan\delta$ (0°C)-Wert und $\tan\delta$ (40°C)-Wert ist in dem Diagramm von Fig. 5 gezeigt. Aus den Ergebnissen aus Tabelle I und Fig. 5 ist ersichtlich, daß aufgrund der Einfügung des endmodifizierten Gummis auf Dien-Basis gemäß dieser Erfindung eine Gummizusammensetzung mit ausgezeichneten viskoelastischen Eigenschaften und einem ausgezeichneten Abriebwiderstand erhalten wird.

Tabelle I

	Bsp. 1	Vgl.- bsp. 1	Bsp. 2	Vgl.- bsp. 2	Bsp. 3	Vgl.- bsp. 3
Formulierung (Gew.-Teile)						
Nicht-modifizierter IR*1	-	50	-	50	-	50
Endmodifizierter IR*2	50	-	50	-	50	-
S-SBR*3	50	50	-	-	-	-
E-SBR*4	-	-	50	50	-	-
NR*5	-	-	-	-	50	50
Ruß*6	50	50	50	50	50	50
Zinkweiß*7	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure*8	2	2	2	2	2	2
Antioxidans*9	1	1	1	1	1	1
Vulkanisationsbeschleuniger*10	1	1	1	1	1	1
Schwefel*11	2	2	2	2	2	2
Auswertung der physikalischen Eigenschaften						
Zugtest						
300 % Modul (mPa)	15,62	15,37	16,43	16,65	14,07	14,96
$\tan\delta$ (0°C)	0,333	0,336	0,302	0,295	0,272	0,280
$\tan\delta$ (40°C)	0,232	0,248	0,209	0,217	0,168	0,189
Abriebstest (Index)	107,0	102,7	115,6	111,8	103,3	100,0

*1: Das oben synthetisierte Produkt

*2: Das oben synthetisierte Produkt

*3: Solprene 1204 (von Asahi Kasei K. K., lösungspolymerisiertes SBR)

*4: Nipol 1502 (von Nippon Zeon, emulsionspolymerisierter SBR)

*5: SMR-L

*6: Shoblock N339 (von Showa Cabot)

*7: Zinkweiß Nr. 3 (von Seido Kagaku, Zinkoxid)

*8: Stearinsäureperlen, Kiri (von NOC)

*9: Santoflex 13, 6C (von Monsanto Japan, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-(phenyl-p-phenylenediamin))

*10: Noccelar NS-P (von Ouchi Shinko Chemical Industrial, N-t-Butyl-2-Benzothiazylsulfenamid)

*11: Ölbehandelter Schwefel (von Karuizawa Refinery, mit 4,8 Gew.-% Öl).

[0046] Die folgenden Reaktionsmittel wurden verwendet.

- 1) Cyclohexan und Styrol: Kommerziell erhältliche Produkte von Kanto Kagaku K. K. wurden nach Dehydrierung mit einem Molekularsieb 4A mit anschließendem Stickstoffeinblasen verwendet. 5
- 2) n-Butyllithium: Kommerziell erhältliches Produkt von Kanto Kagaku K. K. (1,6 mol/l n-Hexan-Lösung) wurde verwendet.
- 3) Toluol: Kommerziell erhältliches Produkt von Kanto Kagaku K. K. wurde für etwa eine Woche in der Gegenwart von Natrium unter Rückfluß gehalten, im Hinblick auf die dunkelblaue Farbe von Natriumbenzophenon, einem Indikator der Dehydrierung, bestätigt und dann zur Verwendung destilliert. 10 10

Synthese von nicht-modifizierten Polystyrol

[0047] 3820 g Cyclohexan und 200,7 g Styrol wurden in einen mit Stickstoff gefluteten Autoklaven mit einer Kapazität von 10 l gegeben und dann begann das Rühren. Nachdem die Temperatur des Inhaltes im Reaktor 50°C erreicht hatte, wurden 14,62 ml (0,02281 mmol) n-Butyllithium zugegeben. Nachdem die Umwandlungsrate der Polymerisation 100% erreicht hatte, wurden 0,5 ml Methanol zugegeben und die Mischung 10 Minuten gerührt. Eine kleine Menge eines Antioxidans (Irganox 1520, erhältlich von Ciba Specialities) wurde zu der resultierenden Polymerlösung gegeben. Die Mischung wurde dann im Vakuum konzentriert, unter Entfernung des Lösungsmittels. Das somit erhaltene Polymer wurde in Methanol koaguliert, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet, unter Erhalt des gewünschten Polystyrols (Molekulargewicht Mn: 27 200, Molekulargewicht Mw: 39 900, Mw/Mn: 1,47). 15 20

Synthese des endmodifizierten Polystyrols

[0048] 2280 g Cyclohexan und 120,1 g (1,153 mol) Styrol wurden in einen mit Stickstoff gefluteten Autoklaven mit einer Kapazität von 10 l gegeben und dann begann das Rühren. Nachdem die Temperatur des Inhaltes im Reaktor 50°C erreicht hatte, wurden 8,713 ml (0,01359 mmol) n-Butyllithium zugegeben und bei 50°C polymerisiert. Nachdem die Polymerisationsumwandlungsrate 100% erreicht hatte, wurden 5,253 g (4,660 mmol) einer 0,93 M Toluol-Lösung 4-TEMPO-Glycidylether zugegeben. Die Mischung wurde 10,5 Stunden gerührt, dann wurden 0,5 ml Methanol zugegeben und die Mischung 10 Minuten gerührt. 25

[0049] Eine kleine Menge eines Antioxidans (Irganox 1520) wurde zu der resultierenden Polymerlösung gegeben. Die Mischung wurde dann im Vakuum zur Entfernung des Lösungsmittels konzentriert. Das somit erhaltene Polymer wurde in Methanol koaguliert, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet, unter Erhalt eines endmodifizierten Polystyrols (Molekulargewicht Mn: 28 000, Molekulargewicht Mw: 46 500, Mw/Mn: 1,66). 30 35

Herstellung der Probe

[0050] In der in Tabelle II gezeigten Formulierung (Gew.-Teile) wurden die anderen Bestandteile als der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel in einen 0,25 l-Mischer vom geschlossenen Typ für 3 bis 5 Minuten vermischt. Der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel wurden zu der erhaltenen Vormischung durch eine 8 inch offene Walze geknetet, unter Erhalt der Gummizusammensetzung. 40

[0051] Als nächstes wurde die Zusammensetzung in einer 15 × 15 × 0,2 cm Form bei 160°C für 20 Minuten druckvulkanisiert, zur Herstellung des gewünschten Teststückes (d. h. des Gummiblattes). Die vulkanisierten physikalischen Eigenschaften wurden durch das folgende Verfahren ausgewertet. Für die Zusammensetzungen von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 wurden superdünne Stücke (Dicke: 100 bis 150 nm) von den Gummiblättern geschnitten, und deren Morphologien durch ein Elektronenmikroskop (Größe der dispergierten Phase) beobachtet. Die Ergebnisse sind in den Fig. 6 und 7 gezeigt. 45

[0052] Aus den Photographien von Fig. 6 und 7 ist ersichtlich, daß Beispiel 4 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 4 eine feinere Mikrophasen-Trennstruktur entfaltet. 50

Differentialthermoanalyse (DSC)

[0053] Ein Teil der jeweiligen Gummiblätter der Zusammensetzungen gemäß Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 wurde mit Toluol 72 Stunden lang extrahiert, mit anschließendem Trocknen. Dann wurde Tg durch DSC bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Fig. 8 und 9 gezeigt. 55

[0054] Aus den obigen Ergebnissen ist ersichtlich, daß der Tg-Peak von Polystyrol gemäß Beispiel 4 deutlich größer war als der von Vergleichsbeispiel 4. Dieses Ergebnis legt nahe, daß das Polystyrol (d. h. das Polystyrol von Beispiel 4) an das gemischte Polymer gemäß Beispiel 4 gebunden war, unter Bildung eines Block- und/oder Ppropf-Polymer. 60

Zugtest (300% Modul): Bestimmt entsprechend JIS K 6301.

[0055] Die Ergebnisse sind in Tabelle II unten gezeigt. Aus den Ergebnissen von Tabelle II ebenso wie den Fig. 8 und 9 ist ersichtlich, daß das Block- und/oder Ppropf-Polymer durch die Formulierung des endmodifizierten Polystyrols gebildet wurde, wodurch die Zusammensetzung mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden kann. 65

Tabelle II

	Bsp. 4	Vgl.-bsp. 4
5 Formulierung (Gew.-Teile)		
Nicht-modifiziertes Polystyrol*1	-	30
10 Endmodifiziertes Polystyrol*2	30	-
IR*3	70	70
Zinkweiß*4	3	3
15 Stearinsäure*5	2	2
Antioxidans*6	1	1
Vulkanisationsbeschleuniger NS*7	1	1
20 Schwefel*8	2	2
Auswertung der physikalischen Eigenschaften		
25 300 % Modul (MPa)	3,0	1,8
Festigkeit beim Bruch (MPa)	13,7	10,9

*1: Das oben synthetisierte Produkt

*2: Das oben synthetisierte Produkt

*3: Nipol IR 2200 (von Nippon Zeon)

*4: Zinkweiß Nr. 3 (von Seido Kagaku, Zinkoxid)

*5: Stearinsäure-Perlen, Kiri (von NOC)

*6: Santoflex 13, 6C (von Monsanto Japan), N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-(phenyl-p-phenylen-diamin)

*7: Noccelar NS-P (von Ouchi Shinko Chemical Industrial, N-t-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid)

*8: Ölbehandelter Schwefel (von Karuizawa Refinery, mit 4,8 Gew.-% Öl).

[0056] Wie oben erläutert, ist es erfindungsgemäß durch Verwenden eines endmodifizierten Polymers möglich, eine Gummizusammensetzung mit ausgezeichneten viskoelastischen Eigenschaften und ausgezeichneter Abriebresistenz zu erhalten, und durch Mischen eines Polymers, das ein Radikal erzeugen kann, mit dem endmodifizierten Polymer wird ein Block-Polymer und/oder ein Ppropf-Polymer erzeugt und die Kompatibilität der Polymere kann verbessert werden.

Patentansprüche

- 45 1. Radikalisch modifiziertes Polymer mit einer freien Radikalverbindung, die in der Gegenwart von Sauerstoff bei normaler Temperatur stabil ist, am Ende der Molekülkette davon oder in der Molekülkette davon.
2. Radikalisch modifiziertes Polymer nach Anspruch 1, worin das freie Radikal ein Nitroxid-Radikal oder das Analogon davon ist.
3. Radikalisch modifiziertes Polymer nach Anspruch 2, worin das Nitroxid-Radikal am Ende des Moleküls durch eine Kohlenwasserstoff-Bindung oder Bindung mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus O, N, S und P, vorhanden ist.
4. Radikalisch modifiziertes Polymer nach Anspruch 3, worin die Bindung mit einem Heteroatom eine Bindung mit einer Ether-Bindung ist.
5. Radikalisch modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Nitroxid-Radikal ein Tetramethylpiperidinyloxy-Radikal ist.
6. Radikalisch modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin ein wachsendes Kettenenden-Anion eines Polymers, erhalten durch anionische Polymerisation, mit einer Nitroxid-Radikalverbindung mit einer Substituentengruppe, die mit dem Anion reagieren kann, reagiert ist, unter Erhalt des Nitroxid-Radikals am Ende des Moleküls.
7. Radikalisch modifiziertes Polymer nach Anspruch 6, worin die Substituentengruppe der Nitroxid-Radikalverbindung, die mit dem anionischen wachsenden Kettenende reagiert, eine Oxiran-haltige Struktur aufweist.
8. Radikalisch modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das radikalisch modifizierte Polymer ein radikalisch modifizierter Gummi auf Dien-Basis ist.
9. Radikalisch modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das radikalisch modifizierte Polymer ein radikalisch modifiziertes Styrol-Polymer oder -Copolymer ist.
10. Polymerzusammensetzung, umfassend ein radikalisch modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und ein Polymer, das ein Radikal erzeugen kann, in der Molekülkette davon.
11. Polymerzusammensetzung, umfassend ein Block- und/oder Ppropf-Copolymer, erhalten durch Mischen (i) ei-

nes radikalisch modifizierten Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und (ii) eines Polymers, das ein Radikal erzeugen kann in der Molekülkette davon.

12. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 11, worin das Polymer, das in der Molekülkette davon ein Radikal erzeugen kann, ein Gummi auf Dien-Basis ist.

5

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

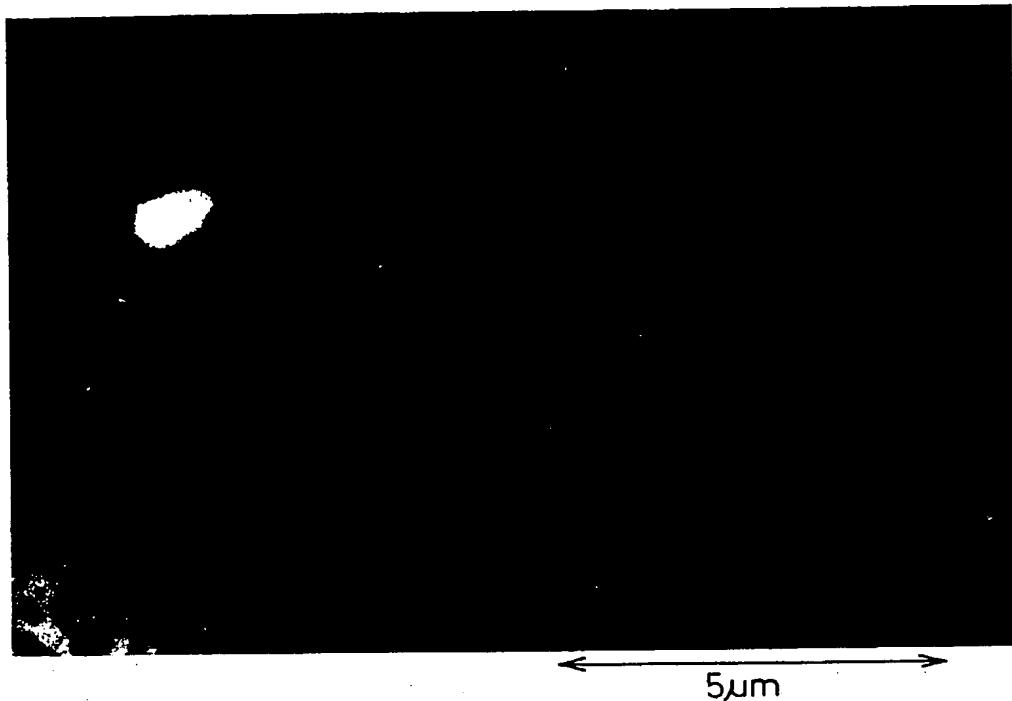


Fig.2

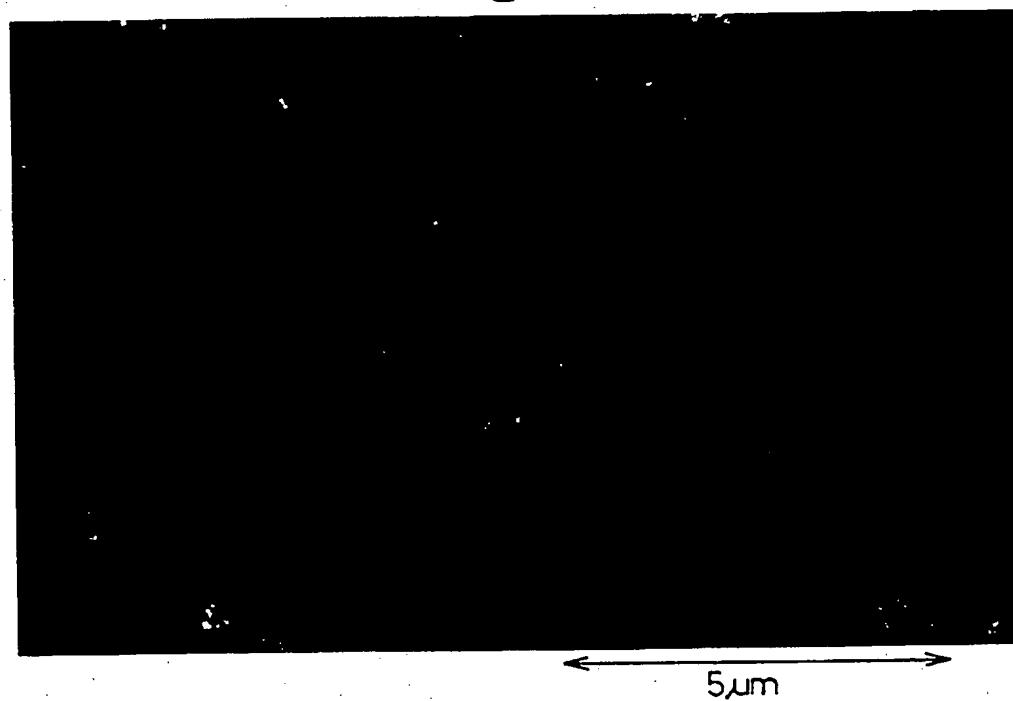


Fig.3

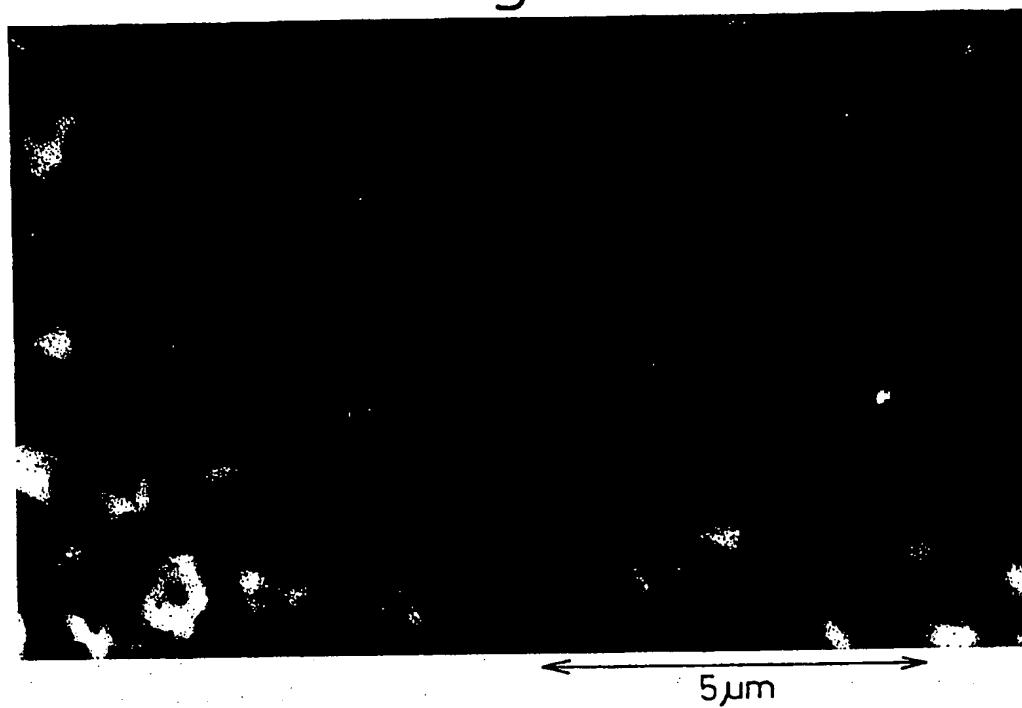


Fig.4

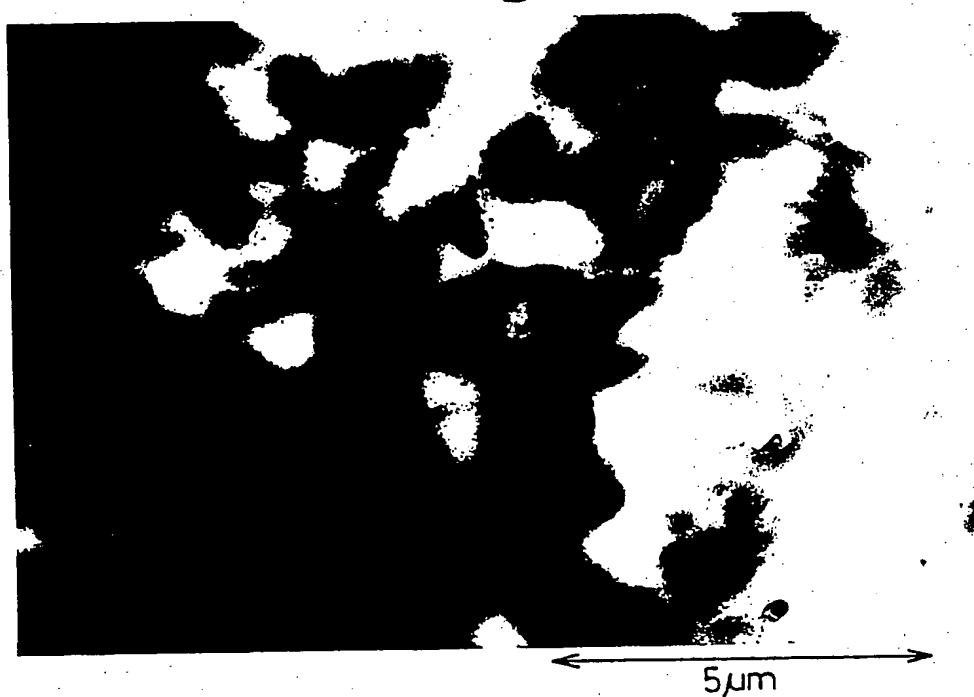


Fig.5

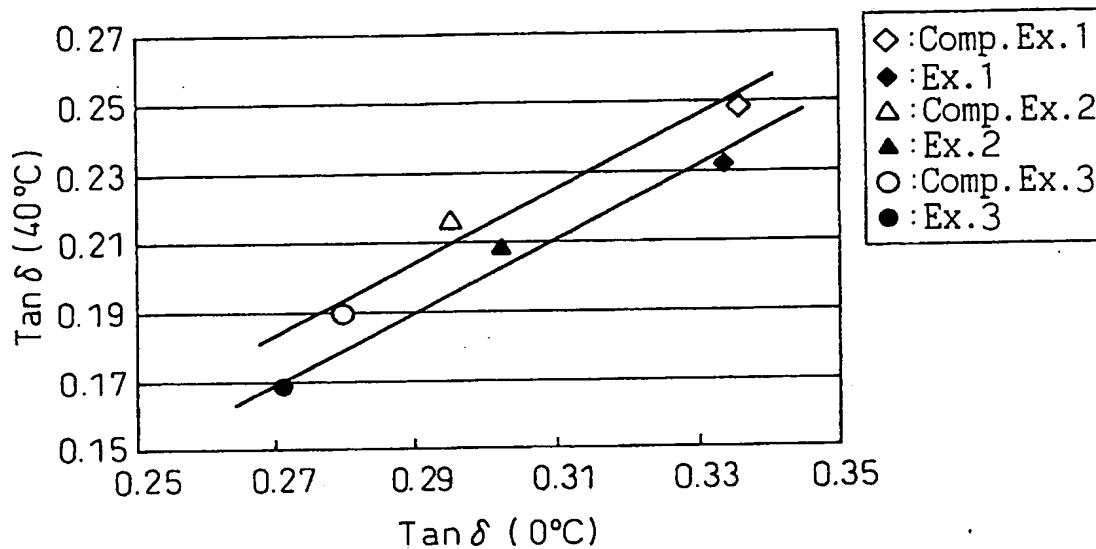


Fig.6

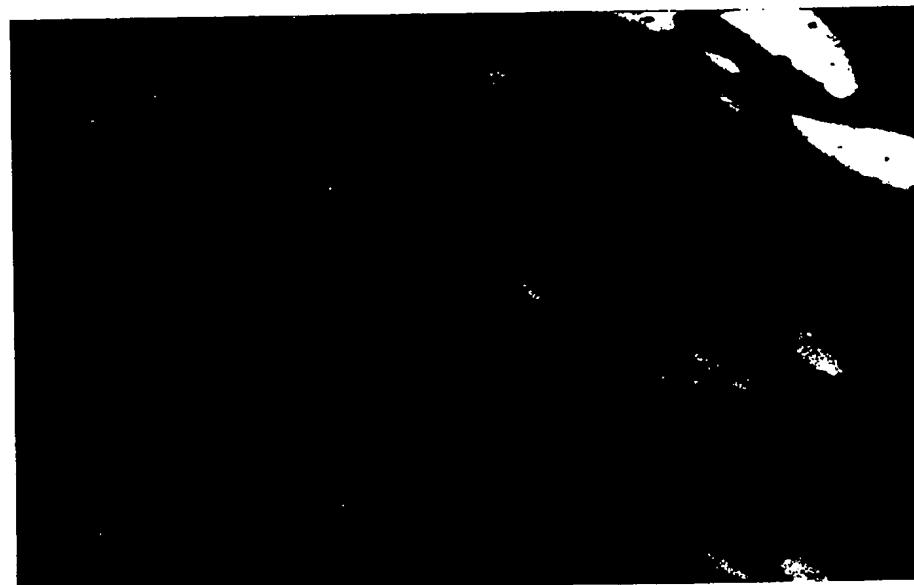


Fig.7

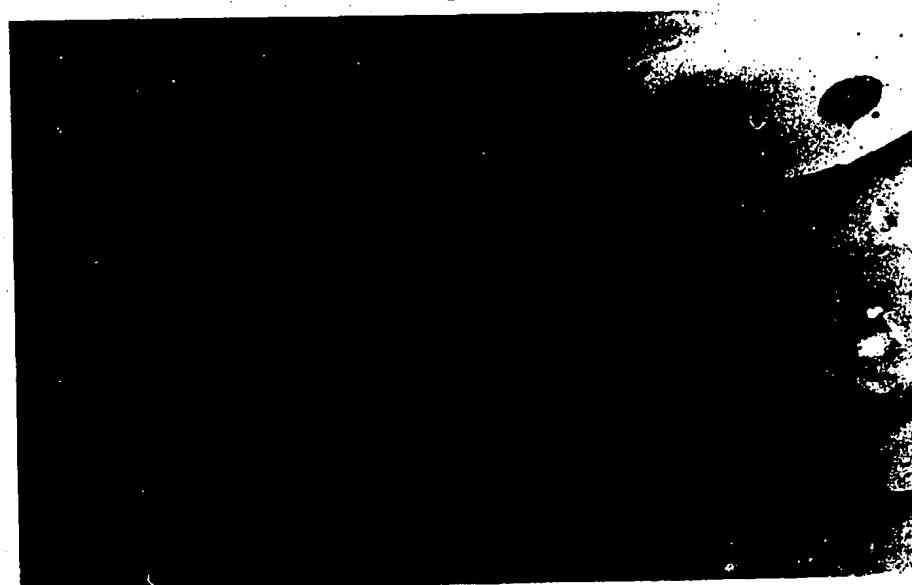


Fig.8

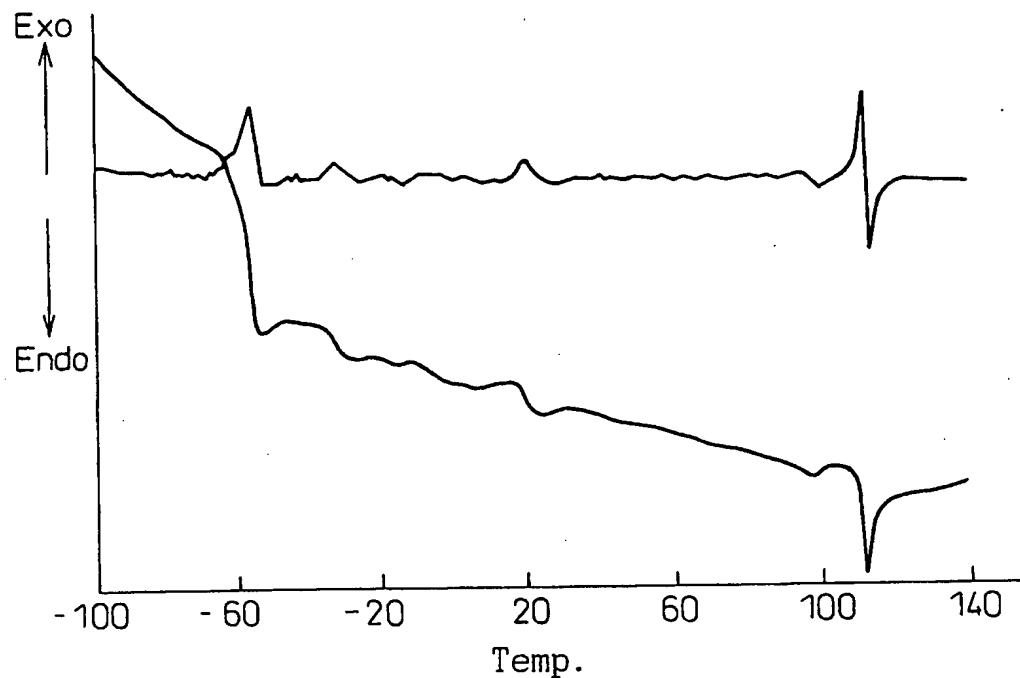


Fig.9

